

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 08-003447

(43)Date of publication of application : 09.01.1996

(51)Int.Cl.

C08L 79/08

C08G 59/40

C08G 73/10

(21)Application number : 06-141912

(71)Applicant : SUMITOMO BAKELITE CO LTD

(22)Date of filing : 23.06.1994

(72)Inventor : YOSHIDA TATSUHIRO

TAKAHAMA KEIZO

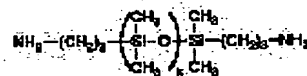
OKAAKE SHIYUUSAKU

(54) RESIN COMPOSITION IMPROVED IN HIGH-TEMPERATURE PHYSICAL PROPERTY

(57)Abstract:

PURPOSE: To obtain a resin compsn. improved in high-temp. physical properties by imidizing a mixture of a low-silicone-content polyamic acid and a high-silicone-content polyamic acid and compounding the resulting polyimide resin with an epoxy compd. and an active hydrogen compd.

CONSTITUTION: A polyamic acid obtd. by reacting (a) mol of a siliconediamine of formula I (wherein k is 1-13), (b) mol of another diamine, and (c) mol of a tetracarboxylic dianhydride in a molar ratio satisfying the relations: $0.02 \leq a/(a+b) < 0.10$ and $0.96 \leq c/(a+b) \leq 1.04$ and a polyamic acid obtd. by reacting (d) mol of the siliconediamine, (e) mol of the above diamine, and (f) mol of the dianhydride in a molar ratio satisfying the relations: $0.20 \leq d/(d+e) \leq 0.70$ and $0.92 \leq f/(d+e) \leq 1.10$ are mixed in a ratio satisfying the relation of formula II and imidized to give a polyimide resin which is sol. in an org. solvent and has a glass transition point of 350°C or lower. Then, 100 pts.wt. the polyimide resin, 5-100 pts.wt. epoxy compd. having at least two epoxy groups, and 0.1-20 pts.wt. active hydrogen compd. (e.g. a resole resin) are mixed to give a heat-resistant resin compsn.



I

$$n: 1 \leq (a+b) / (a+b-d+c) \leq 1.10$$

II

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

19.02.1998

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

2951206

[Date of registration]

09.07.1999

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

09.07.2004

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

THIS PAGE BLANK (USPTO)

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平8-3447

(43) 公開日 平成8年(1996)1月9日

(51) Int.Cl. ⁸	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C 0 8 L 79/08	L R C			
C 0 8 G 59/40	N K A			
73/10	N T F			

審査請求 未請求 請求項の数 2 O L (全 9 頁)

(21) 出願番号 特願平6-141912

(22) 出願日 平成6年(1994)6月23日

(71) 出願人 000002141

住友ベークライト株式会社
東京都品川区東品川2丁目5番8号

(72) 発明者 吉田 達弘

東京都千代田区内幸町1丁目2番2号 住
友ベークライト株式会社内

(72) 発明者 高浜 啓造

東京都千代田区内幸町1丁目2番2号 住
友ベークライト株式会社内

(72) 発明者 岡明 周作

東京都千代田区内幸町1丁目2番2号 住
友ベークライト株式会社内

(54) 【発明の名称】 高温時の物性が改良された樹脂組成物

(57) 【要約】

【構成】 (A) 低シリコン含量のポリアミド酸と、高シリコン含量のポリアミド酸とを、熔融状態で混合した後、イミド化することによって得られる、有機溶剤に可溶なガラス転移温度が350℃以下のポリイミド樹脂100重量部と、(B) 1分子中に少なくとも2個以上のエポキシ基を有するエポキシ化合物5～100重量部と、(C) 該エポキシ化合物と反応可能な活性水素基を有する化合物0.1～20重量部とを主たる成分として含有していることを特徴とする耐熱性樹脂組成物。

【効果】 耐熱性と成形加工性に優れた耐熱性樹脂組成物を得ることができ、特に高信頼性と耐熱性を要求するエレクトロニクス用材料として工業的に極めて利用価値が高い。

1

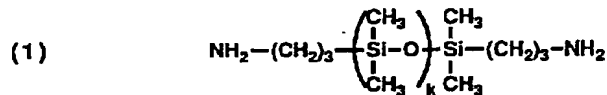
【特許請求の範囲】

【請求項1】 (A) 一般式(1)で表されるシリコンジアミンaモルと他のジアミンbモルをアミン成分とし、4, 4'-オキシジフタル酸二無水物、3, 3', 4, 4'-ビフェニルテトラカルボン酸二無水物、及び3, 3', 4, 4'-ベンゾフェノンテトラカルボン酸二無水物からなる群から選ばれた1種類または2種類以上のテトラカルボン酸二無水物cモルを酸成分とし、かつ $0.02 \leq a/(a+b) \leq 0.10$ 、 $0.960 \leq c/(a+b) \leq 1.04$ の比で反応させたポリアミド酸Aと、一般式(1)で表されるシリコンジアミンdモルと他のジアミンeモルをアミン成分とし、4, 4'-オキシジフタル酸二無水物、3, 3', 4, 4'-ビフェニルテトラカルボン酸二無水物、及び3, 3', 4, 4'-ベンゾフェノンテトラカルボン酸二無水物からなる*

2

*る群から選ばれた1種類または2種類以上のテトラカルボン酸二無水物fモルを酸成分とし、かつ $0.20 \leq d/(d+e) \leq 0.70$ 、 $0.920 \leq f/(d+e) \leq 1.10$ の比で反応させたポリアミド酸Bとを、 $0.12 \leq (a+d)/(a+b+d+e) \leq 0.50$ の割合で混合しイミド化した、有機溶剤に可溶なガラス転移温度が350℃以下のポリイミド樹脂100重量部と、(B) 1分子中に少なくとも2個のエポキシ基を有するエポキシ化合物5~100重量部と、(C) 該エポキシ化合物と反応可能な活性水素基を有する化合物0.1~20重量部とを主たる成分として含有していることを特徴とする、高温時の物性が改良された耐熱性樹脂組成物。

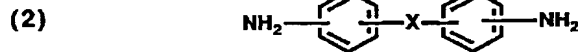
【化1】



(式中、k: 1~13の整数)

【請求項2】 成分(A)のポリイミド樹脂において、ポリアミド酸Aにおける他のジアミンが一般式(2)で表される1種類または2種類以上のジアミンhモルと一般式(3)で表される1種類または2種類以上のジアミンiモルであり、ポリアミド酸Bにおける他のジアミンが一般式(2)で表される1種類または2種類以上のジアミンjモルと一般式(3)で表される1種類または2種類以上のジアミンkモルであり、かつ $0.1 \leq (h+j)/(i+k) \leq 1.0$ である請求項1記載の耐熱性樹脂組成物。

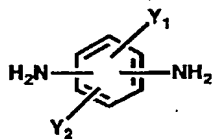
【化2】



X= 2価の有機基

【化3】

(3)

 $\text{Y}_1, \text{Y}_2 = \text{H}, \text{アルキル基}$

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は、耐熱性に優れ、かつ有機溶剤に可溶で成形加工性に優れた耐熱性樹脂組成物に関するものである。

【0002】

【従来の技術】 ポリイミド樹脂は、耐熱性が高く難燃性で電気絶縁性に優れていることからフィルムとしてフレキシブル印刷配線板や耐熱性接着テープの基材に、樹脂ワニスとして半導体の層間絶縁膜、表面保護膜に広く使用されている。しかし、従来のポリイミド樹脂は吸湿性が高く、耐熱性に優れている反面不溶不融であったり融点が極めて高く、加工性の点で決して使いやすい材料とはいえなかった。また半導体の実装材料として層間絶縁膜、表面保護膜などに使用されているが、これらは有機溶剤に可溶なポリイミド樹脂の前駆体ポリアミック酸を半導体表面に塗布し、加熱処理によって溶剤を除去すると共にイミド化をして用いている。この時、イミド化を完全に進めるために、また高沸点のアミド系溶剤を揮散させるために300℃以上の高温乾燥工程を必要とする。このため高温にさらされ、他に使用する部材の熱損傷や素子の劣化を招きアセンブリ工程の収率を劣化させる。また、皮膜の吸湿性が高いため、高温時に吸収した水分が一気に蒸発して膨れやクラックの原因となるなどの問題があった。

【0003】 前記の欠点を改良する方法として、有機溶剤に可溶で既にイミド化されたポリイミド樹脂組成物からフィルム状接着剤を形成し、これを被着体に熱圧着する方法等が提案されている(特開平5-105850、112760、112761号公報を参照)。しかしながら、ポリイミド樹脂をホットメルト型の接着剤として使用するこの様な場合、ポリイミド樹脂のガラス転移温度が高いと加工に非常な高温を要し被着材に熱損傷を与える恐れが大きい。一方、低温加工性を付与するためポリイミド樹脂のガラス転移温度を下げるとポリイミド樹

脂の耐熱性という特徴を十分に生かすことができないという問題点があった。

【0004】

【発明が解決しようとする課題】本発明は、耐熱性に優れ、かつ低温での成形加工性の優れた耐熱性樹脂を得るべく鋭意研究を重ねた結果、特定構造のポリイミド樹脂にエポキシ化合物および、該エポキシ化合物と反応可能な活性水素基を有する化合物を添加すると、上記課題が解決できることを見出し、本発明に到達したものである。

【0005】

【課題を解決するための手段】本発明の耐熱性樹脂組成物は、ガラス転移温度が350℃以下の有機溶剤に可溶なポリイミド樹脂100重量部に対して、1分子中に少なくとも2個のエポキシ基を有するエポキシ化合物5～100重量部、該エポキシ化合物と反応可能な活性水素基を有する化合物0.1～20重量部を、主たる成分として含有されていることを特徴とする耐熱性樹脂組成物である。

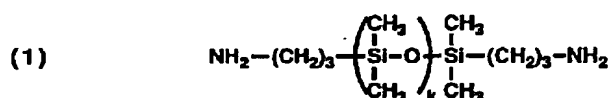
【0006】本発明の耐熱性樹脂組成物の成分(A)ポリイミド樹脂は、低シリコン含量のポリアミド酸と高シリコン含量のポリアミド酸を溶液状態で混合した後、イミド化することによって得ることを特徴とする。これは、2種類のポリアミド酸を混合して得た混合ポリイミド樹脂において、耐熱性、特に熱時の優れた機械強度を低シリコン含量ポリアミド酸由来の部分に、低吸水性、接着性などのシリコン変性の優れた特性を高シリコン含量ポリアミド酸由来の部分に担わせることに*

*によってトレードオフの特性を実現することに特徴がある。さらに、アミド酸状態で混合後イミド化することによって二成分の分離を防ぎ溶媒可溶性を得ることが可能となる。

【0007】さらに詳しく述べると、一般式(1)で表されるシリコンジアミンaモルと他のジアミンbモルをアミン成分とし、4,4'-オキシジフタル酸二無水物、3,3',4,4'-ビフェニルテトラカルボン酸二無水物、及び3,3',4,4'-ベンゾフェノンテトラカルボン酸二無水物からなる群から選ばれた1種類または2種類以上のテトラカルボン酸二無水物cモルを酸成分とする、 $0.02 \leq a/(a+b) \leq 0.10$ であつ $0.960 \leq c/(a+b) \leq 1.04$ である低シリコン含量のポリアミド酸Aと、一般式(1)で表されるシリコンジアミンdモルと他のジアミンeモルをアミン成分とし、4,4'-オキシジフタル酸二無水物、3,3',4,4'-ビフェニルテトラカルボン酸二無水物、及び3,3',4,4'-ベンゾフェノンテトラカルボン酸二無水物からなる群から選ばれた1種類または2種類以上のテトラカルボン酸二無水物fモルを酸成分とする、 $0.20 \leq d/(d+e) \leq 0.70$ であつ $0.920 \leq f/(d+e) \leq 1.10$ である高シリコン含量のポリアミド酸Bとを溶液状態で $0.12 \leq (a+d)/(a+b+d+e) \leq 0.50$ となるように混合した後、イミド化することによって製造することを特徴とするポリイミド樹脂である。

【0008】

【化1】



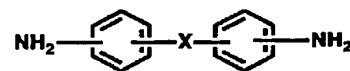
【0009】(式中、k:1～13の整数)

さらに、より好ましくはポリアミド酸Aにおいて、シリコンジアミンと併用する他のジアミン成分が、一般式(2)で表される1種類または2種類以上のジアミンhモルと一般式(3)で表される1種類または2種類以上のジアミンiモルであり、ポリアミド酸Bにおいて、シリコンジアミンと併用する他のジアミン成分が、一般式(2)で表される1種類または2種類以上のジアミンjモルと一般式(3)で表される1種類または2種類以上のジアミンkモルであり、かつ $0.1 \leq (h+j)/(i+k) \leq 1.0$ であることを特徴とするポリイミド樹脂である。

【0010】

【化2】

(2)

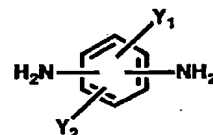


X= 2価の有機基

【0011】

【化3】

(3)



$\text{Y}_1, \text{Y}_2 = \text{H}$, アルキル基

【0012】本発明で使用するテトラカルボン酸二無水物は、溶媒可溶性と耐熱性の両立の観点から4,4'-オキシジフタル酸二無水物、3,3',4,4'-ビフ

エニルテトラカルボン酸二無水物、3, 3', 4, 4'-ベンゾフェノンテトラカルボン酸二無水物を使用することが好ましい。これらのテトラカルボン酸二無水物は単独で、あるいは2種類以上を併用しても良い。また、混合する二種類のポリアミド酸を構成するテトラカルボン酸二無水物およびその構成モル比は同一であっても異なっているとしても良い。

【0013】本発明で使用する一般式(1)で表されるシリコーンジアミンは、 α , ω -ビス(3-アミノプロピル)ポリジメチルシロキサンなどであって、 $k=1\sim 13$ が好ましく、特に k の値が4~10の範囲が、ガラス転移温度、接着性、耐熱性の点から好ましい。また $k=1$ と上記 $k=4\sim 10$ のものをブレンドして用いることは特に接着性を重視する用途では好ましい。

【0014】一般式(2)で表されるジアミンは、2, 2-ビス(4-(4-アミノフェノキシ)フェニル)プロパン、2, 2-ビス(4-(4-アミノフェノキシ)フェニル)ヘキサフルオロプロパン、2, 2-ビス(4-アミノフェノキシ)ヘキサフルオロプロパン、ビス-4-(4-アミノフェノキシ)フェニルスルホン、ビス-4-(3-アミノフェノキシ)フェニルスルホン、1, 3-ビス(3-アミノフェノキシ)ベンゼン、1, 4-ビス(3-アミノフェノキシ)ベンゼン、1, 4-ビス(4-アミノフェノキシ)ベンゼン、1, 4-ビス(3-アミノフェノキシ)ベンゼン、4, 4'-ジアミノジフェニルエーテル、3, 4'-ジアミノジフェニルエーテル、4, 4'-ジアミノジフェニルスルホン、3, 3'-ジアミノジフェニルスルホン、4, 4'-ジアミノジフェニルメタン、4, 4'-ビス(4-アミノフェノキシ)ビフェニルなどである。中でも接着性を重視する応用分野ではアミノフェノキシ構造を持つジアミンが好ましい。

【0015】一般式(3)で表されるジアミンは、 o -フェニレンジアミン、 m -フェニレンジアミン、 p -フェニレンジアミン、およびそれらのモノアルキル、ジアルキル核置換体である。特に耐熱性を重視する場合では p -フェニレンジアミン骨格のジアミンが好ましい。一般式(2)および(3)で表されるジアミンの量比 $(h+j)/(i+k)$ は、可溶性、耐熱性、接着性などの加工性のバランスから $0.1\leq (h+j)/(i+k)\leq 1.0$ の範囲にあることが望ましい。この範囲をはずれると、溶媒可溶性が失われる、耐熱性向上の効果が認められないなど好ましくない。

【0016】これらジアミン、酸の構成モル比は、低シリコーン含量のポリアミド酸においては、 $0.02\leq a/(a+b)\leq 0.10$ かつ $0.960\leq c/(a+b)\leq 1.04$ でなければならない。シリコーンジアミンのモル比が0.02未満であるときは得られる混合ポリイミド樹脂の溶媒可溶性の特徴が失われ、0.10を越えると得られる混合ポリイミド樹脂の耐熱

性が低下するため好ましくない。また酸/アミンのモル比が上記の範囲からはずれると、得られるポリイミド樹脂の分子量が低下するため機械強度を担うという目的が達成されず好ましくない。

【0017】高シリコーン含量のポリアミド酸においては、 $0.20\leq d/(d+e)\leq 0.70$ かつ $0.920\leq f/(d+e)\leq 1.10$ でなければならない。シリコーンジアミンのモル比が0.20未満であると得られる混合ポリイミド樹脂においてシリコーン変性の優れた特性を発現することが不可能となり、0.70を越えると得られる混合ポリイミド樹脂の機械強度著しく低下するため好ましくない。また酸/アミンのモル比が上記の範囲からはずれると得られるポリイミド樹脂の分子量が低下するため、混合ポリイミド樹脂の耐熱性が著しく低下するため好ましくない。

【0018】さらに、二つのポリアミド酸を全体のシリコーンジアミンのモル比が $0.12\leq (a+d)/(a+b+d+e)\leq 0.50$ 、より好ましくは $0.20\leq (a+d)/(a+b+d+e)\leq 0.50$ となるよう混合することが好ましい。量比は上記範囲内にあることが重要で、シリコーンジアミンのモル比が0.12未満であるとシリコーン変性の優れた特徴である低吸水性、可溶性、接着性などの特徴が現れず、0.50を越えると高温時の機械強度が著しく低下し耐熱性に問題が生じる。

【0019】重縮合反応における酸成分とアミン成分の当量比は、得られるポリアミド酸の分子量を決定する重要な因子である。ポリマの分子量と物性、特に数平均分子量と機械的性質の間に相関があることは良く知られている。従って、実用的に優れた強度を得るためには、ある程度高分子量であることが必要である。本発明では、酸成分とアミン成分の当量比 r が

$$0.900 \leq r \leq 1.060$$

より好ましくは、

$$0.975 \leq r \leq 1.025$$

の範囲にあることが好ましい。ただし、 $r=[\text{全酸成分の当量数}]/[\text{全アミン成分の当量数}]$ である。 r が0.900未満では、分子量が低くて脆くなるため接着力が弱くなる。また1.06を越えると、未反応のカルボン酸が加熱時に脱炭酸してガス発生、発泡の原因となり好ましくないことがある。

【0020】本発明において分子量制御のためジカルボン酸無水物あるいはモノアミンを添加することは、上述の酸/アミンモル比の範囲であれば特にこれを妨げない。テトラカルボン酸二無水物とジアミンとの反応は、非プロトン性極性溶媒中で公知の方法で行われる。非プロトン性極性溶媒は、N, N-ジメチルホルムアミド(DMF)、N, N-ジメチルアセトアミド(DMAc)、N-メチル-2-ピロリドン(NMP)、テトラ

10

20

30

40

50

7

ヒドロフラン (THF)、ジグリム、シクロヘキサノン、1, 4-ジオキサン (1, 4-DO) などである。非プロトン性極性溶媒は、一種類のみ用いてもよいし、二種類以上を混合して用いてもよい。この時、上記非プロトン性極性溶媒と相溶性がある非極性溶媒を混合して使用しても良い。トルエン、キシレン、ソルベントナフサなどの芳香族炭化水素が良く使用される。混合溶媒における非極性溶媒の割合は、30重量%以下であることが好ましい。これは非極性溶媒が30重量%以上では溶媒の溶解力が低下しポリアミック酸が析出する恐れがあるためである。テトラカルボン酸二無水物とジアミンとの反応は、良く乾燥したジアミン成分を脱水精製した前述反応溶媒に溶解し、これに閉環率98%、より好ましくは99%以上の良く乾燥したテトラカルボン酸二無水物を添加して反応を進める。

【0021】このようにして得たポリアミック酸溶液を続いて有機溶剤中で加熱脱水環化してイミド化しポリイミドにする。イミド化反応によって生じた水は閉環反応を妨害するため、水と相溶しない有機溶剤を系中に加えて共沸させてディーン・スターク (Dean-Stark) 管などの装置を使用して系外に排出する。水と相溶しない有機溶剤としてはジクロルベンゼンが知られているが、エレクトロニクス用としては塩素成分が混入する恐れがあるので、好ましくは前記芳香族炭化水素を使用する。また、イミド化反応の触媒として無水酢酸、β-ピコリン、ピリジンなどの化合物を使用することは妨げない。

【0022】本発明において、イミド閉環は程度が高いほど良く、イミド化率が低いと使用時の熱でイミド化が起り水が発生して好ましくないため、95%以上、より好ましくは98%以上のイミド化率が達成されていることが望ましい。

【0023】本発明の耐熱性樹脂組成物において使用する成分(B)エポキシ化合物は、少なくとも1分子中に2個のエポキシ基を有するものであれば特に限定されるものではないが、ポリイミド樹脂の溶媒への溶解性が良好なものが好ましい。例えば、ビスフェノールA型のジグリシジルエーテル、ビスフェノールF型のジグリシジルエーテル、フェノールノボラック型エポキシ樹脂、ビフェニル型エポキシ化合物等が挙げられる。

【0024】前記エポキシ化合物の量比は成分(A)ポリイミド樹脂100重量部に対して5~100重量部、特に10~70重量部の範囲にあることが好ましい。5重量部未満では、未硬化のエポキシ化合物を添加し樹脂組成物の軟化温度を下げ低温加工性をあげるという効果があらわれにくく、100重量部をこえるとポリイミド樹脂の耐熱性を損なうこととなり好ましくない。

【0025】また、本発明の耐熱性樹脂組成物において使用する成分(C)該エポキシ化合物と反応可能な活性水素基を有する化合物は、成分(A)のポリイミド樹脂

8

や成分(B)のエポキシ化合物との相溶性、ポリイミド樹脂の溶媒への溶解性が良好なものが好ましい。例えばレゾール、ノボラック、アミノ化合物等が挙げられる。成分(C)の配合割合は、成分(A)のポリイミド樹脂100重量部に対して0.1~20重量部、より好ましくは0.5~10重量部である。0.1重量部未満では、未硬化のエポキシ化合物の反応率が極端に低くなり、本発明にて望まれる効果があらわれない。また、高温時の樹脂の弾性率が低下している時の樹脂フローの制御が困難である。20重量部をこえると樹脂溶液状態でゲルが生じやすくなり、加工性が損なわれ、また樹脂組成物の耐熱性を損ない、好ましくない。

【0026】本発明の耐熱性樹脂組成物には、その加工性、耐熱性を損なわない範囲で微細な無機充填材が配合されていても良い。

【0027】本発明では、得られたポリイミド溶液にそのまま成分(B)、(C)を添加し、耐熱性樹脂組成物溶液とすることができる。また、該ポリイミド溶液を貧溶媒中に投入してポリイミド樹脂を再沈析出させて未反応モノマーを取り除いて精製し、乾燥して固形のポリイミド樹脂として使用することもできる。高温工程を嫌う用途や特に不純物や異物が問題になる用途では、再び有機溶剤に溶解して濾過精製ワニスとすることが好ましい。この時使用する溶剤は加工作業性を考え、沸点の低い溶剤を選択することが可能である。

【0028】本発明のポリイミド樹脂では、ケトン系溶剤として、アセトン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン、シクロペンタノン、シクロヘキサノンを、エーテル系溶剤として、1, 4-ジオキサン、テトラヒドロフラン、ジグリムを沸点200℃以下の低沸点溶剤として使用することができる。これらの溶剤は単独で使用しても良いし、2種以上を混合して用いることもできる。あるいはポリイミド樹脂溶液に、これら低沸点溶剤を添加して使用することもできる。

【0029】

【作用】本発明のポリイミド樹脂にエポキシ化合物と、該エポキシ化合物と反応可能な活性水素基を有する化合物を添加した耐熱性樹脂組成物は、見かけ上のガラス転移温度が該ポリイミド樹脂のガラス転移温度より低下し低温加工性が向上する。一方、ガラス転移温度より高温域での接着力は該ポリイミド樹脂より向上し、IRリフローなどの熱衝撃を与えても剥離が認められないなどの高温域での物性が向上する。この特異な現象に対する詳細な機構は未だ明らかではない部分もあるが、該エポキシ化合物と活性水素基を有する化合物が反応した低分子量の生成物は、特定構造のポリイミド樹脂に対して可塑剤として作用し該ポリイミド樹脂のガラス転移温度より低温域での弾性率を低下せしめ、よって接着性、加工性など低温での作業性の向上をもたらす。一方、ガラス転移温度より高温域ではその与えられた熱によって三次元

網目構造が形成され、ポリイミド樹脂の流動性を低下せしめ、よって該ポリイミド樹脂の耐熱性を維持、あるいは向上せしめるものと考えられる。以上の機構によって低温加工性と高温時の耐熱信頼性の両立がはかられる。以下実施例により本発明を詳細に説明するが、これらの実施例に限定されるものではない。

【0030】

【実施例】

(ポリイミド樹脂PI-1の合成)

(1) ポリアミド酸Aの調製 … 乾燥窒素ガス導入管、冷却器、温度計、攪拌機を備えた四口フラスコに脱水精製したNMP 213gを入れ、窒素ガスを流しながら10分間激しくかき混ぜる。次に2, 2-ビス(4-(4-アミノフェノキシ)フェニル)プロパン(BAPP) 25.4519g(0.0620モル)と2, 5-ジメチル-p-フェニレンジアミン(DPX) 4.2221g(0.0310モル)と α , ω -ビス(3-アミノプロピル)ポリジメチルシロキサン(APPS) 5.8590g(平均分子量837、0.0070モル、)を投入し、系を60℃に加熱し均一になるまでかき混ぜる。均一に溶解後、系を氷水浴で5℃に冷却し、4, 4'-オキシジフタル酸二無水物(ODPA) 31.0222g(0.1000モル)を粉末状のまま10分間かけて添加し、その後5時間攪拌を続けポリアミド酸溶液を得た。この間フラスコは5℃に保った。

【0031】(2) ポリアミド酸Bの調製 … ポリアミド酸Aと同様に、NMP 303.6gを窒素ガスを流しながら10分間激しくかき混ぜる。次に2, 2-ビス(4-(4-アミノフェノキシ)フェニル)プロパン 11.4944g(0.0280モル)と2, 5-ジメチル-p-フェニレンジアミン 1.9067g(0.0140モル)と α , ω -ビス(3-アミノプロピル)ポリジメチルシロキサン 48.5460g(平均分子量837、0.0580モル)を投入し、系を60℃に加熱し均一になるまでかき混ぜる。均一に溶解後、系を氷水浴

で5℃に冷却し、4, 4'-オキシジフタル酸二無水物 31.0222g(0.1000モル)を粉末状のまま10分間かけて添加し、その後5時間攪拌を続けた。この間フラスコは5℃に保った。

【0032】(3) ポリイミド樹脂の調製 … ポリアミド酸Aとポリアミド酸Bを同重量秤量してフラスコに入れる。この時の平均シリコーンジアミン量は全アミン成分に対し32.5モル%である。窒素ガス導入管と冷却器を外し、キシレンを満たしたディーン・スターク管をフラスコに装着し、系にキシレンを添加した。氷水浴から油浴に替えて系を加熱し発生する水を系外に除いた。4時間加熱したところ、系からの水の発生は認められなくなった。冷却後この反応溶液を大量のメタノール中に投入しポリイミド樹脂を析出させた。固形分を濾過後、80℃で12時間減圧乾燥して固形樹脂を得た。KBr錠剤法で赤外吸収スペクトルを測定したところ、環状イミド結合に由来する5.6 μ mの吸収を認めたが、アミド結合に由来する6.06 μ mの吸収を認めることはできず、この樹脂はほぼ100%イミド化していることが確かめられた。この時の酸、アミンのモル比はそれぞれ $b = h + i$ 、 $a / (a + b) = 0.07$ 、 $c / (a + b) = 1$ 、 $e = j + k$ 、 $d / (d + e) = 0.58$ 、 $(h + j) / (i + k) = 2$ 、 $g / (d + e) = 1$ 、 $(a + d) / (a + b + d + e) = 0.325$ である。このようにして得たポリイミド樹脂は、ジメチルホルムアミド(DMF)、1, 4-ジオキサン(1, 4-Dioxane)、テトラヒドロフラン(THF)に良く溶解することが確かめられた。ガラス転移温度が166℃、引張り弾性率が215 kgf/mm²であった。

【0033】(ポリイミド樹脂PI-2の合成) 前記のポリイミド樹脂PI-1の合成と同様にしてポリイミド樹脂PI-2を得た。これらのポリイミド樹脂について得られた評価結果を第1表に示す。

【0034】

【表1】

表1

		PI-1		PI-2	
モノマー		ポリアミド酸A	ポリアミド酸B	ポリアミド酸A	ポリアミド酸B
	BAPP	62	28		
	APB			55	30
	DPX	31	14	37	20
	APPS	7	58	8	50
	ODPA	100	100	30	27.5
	BPDA			72.5	70
モル比					
	a/(a+b)	0.07		0.08	
	c/(a+b)	1.00		1.025	
	d/(d+e)		0.58		0.50
	f/(d+e)		1.00		0.975
混合後モル比					
	(h+j)/(i+k)	2.0		1.49	
	(a+d)/(a+b+d+e)	0.325		0.29	
特 性					
溶解性	DMF	S		S	
	1,4-DO	S		S	
	THF	S		S	
ガラス転移温度 ℃		166		142	
引張り特性	弾性率 kgf/mm ²	215		198	
	伸び %	4.72		5.28	
	強さ kgf/mm ²	6.77		6.54	
ヤング率	@30℃ GPa	1.52		1.62	
	@250℃ MPa	<0.5		0.64	

【0035】モノマーの欄のAPBは、1,3-ビス(3-アミノフェノキシ)ベンゼン、BPDAは、3,3',4,4'-ビフェニルテトラカルボン酸二無水物を表す。

【0036】溶解性の欄のSは該当する溶媒に溶解することを示す。ガラス転移温度はDSC測定により求めた。引張り試験は室温、引張り速度5mm/minにて測定した。ヤング率は粘弾性スペクトロメーターにより求めた。

【0037】(実施例1) ガラス製フラスコにポリイミド樹脂PI-1を100gとDMF355gを入れ、室温で十分に攪拌しポリイミドを完全に溶解させる。均一

に溶解した後、ビスフェノールA型エポキシ化合物(エピコート828、油化シェルエポキシ(株)製)40gを加え室温にて2時間攪拌した。その後均一に溶解していることを確認して、レゾール樹脂(PR-50781、住友デュレズ(株)製)5gを攪拌しながら徐々に加えた。引き続き2時間攪拌し耐熱性樹脂溶液を調製した。この溶液組成物は、室温にて10日間放置してもゲル化せず均一な溶液の状態のままであった。

【0038】このようにして得た樹脂溶液をドクターブレードで鏡面研磨ステンレス鋼板に塗布し、厚み50μmのフィルムを得た。乾燥温度は最高195℃で乾燥時間20分であった。溶解性、ガラス転移温度、引張り特

性を表2に示す。

【0039】このワニスをリバースロールコーターでポリミドフィルム（商品名ユービレックスSGA、厚み50 μ m、宇部興産(株)製）の片面に塗布し、接着剤層の厚みが30 μ mの接着テープを得た。乾燥温度は最高200℃で乾燥時間15分であった。この接着テープを42アロイのプレートに熱圧着して試験片を作製し（250℃2秒間熱圧着し、圧を開放後250℃で30秒間アニールした。接着面にかかる圧力はゲージ圧力と接着面積から計算の結果4 kgf/cm²であった。）、引張り試験機にて180度ピール強度を測定した結果を表2に示す*

表2

実 施 例		1	2	3	4
耐熱性樹脂組成物					
成分（Ａ）	（＊１）	PI-1	PI-1	PI-2	PI-2
配合量	g	100	100	100	100
成分（Ｂ）	（＊２）	エピコート828	YX-4000H	EOCN-1020	YX-4000H
配合量	g	40	20	50	20
成分（Ｃ）	（＊３）	PR-50781	PR-175	PR-53647	PR-22193
配合量	g	5.0	5.0	1.0	5.0
特 性					
溶解性	DMF	S	S	S	S
	1,4-D O	S	S	S	S
	THF	S	S	S	S
ガラス転移温度 ℃		144	155	120	135
引張り 特性	弾性率 kgf/mm ²	186	201	170	198
	伸び %	5.98	5.46	6.90	6.12
	強さ kgf/mm ²	6.38	6.96	6.90	6.48
ヤング率	③30℃ GPa	1.55	1.28	2.01	1.68
	③250℃ MPa	2.28	2.54	1.56	1.99
42704 との 接着強度 kgf/cm	常態	2.43	2.80	1.80	2.00
	PC処理後 ③RT	1.82	2.22	2.12	1.86
	PC処理後 ③240℃	0.98	0.72	0.99	0.95

(*1) 成分(A) : ポリイミド樹脂

(*2) 成分(B) : エポキシ化合物

(*3) 成分(C) : エポキシ化合物と反応可能な活性水素基を有する化合物

【0042】使用する成分(B) エポキシ化合物について、YX-4000Hはビスフェニル型エポキシ化合物エビコートYX-4000H、油化シエルエポキシ(株)製、EOCN-1020はフェノールノボラック型エポキシ化合物EOCN-1020、日本化薬(株)製をそれぞれ示している。使用する成分(C)について、PR-

*す。接着強度は常態およびプレッシャークーラー（125℃、48時間、飽和100%）で処理した後の室温および240℃での180度ピール強度を測定したものである（引張り速度50mm/min）。試験片の破断面は接着剤樹脂層が凝集破壊し、発泡は全く認められなかった。

【0040】（実施例2～4）実施例1と同様にして表2に示す配合にて耐熱性樹脂溶液を調整し、フィルム、接着テープを得た。得られた評価結果を表2に示す。

【0041】

【表2】

50781、175、22193、53647は住友デュレズ(株)製である。

【0043】溶解性の欄のSは該当する溶媒に溶解することを示す。ガラス転移温度はDSC測定により求めた。引張り試験は室温、引張り速度5mm/minにて測定した。ヤング率は粘弾性スペクトロメーターにより求め

た。

【0044】（比較例1、2）ポリイミド樹脂PI-1
およびPI-2のみの接着テープを実施例1と同様にし
て作製し、42アロイのプレートとの接着強度を測定し*

*その結果を表3に示した。

【0045】

【表3】

表3

比較例		1	2	3	4
耐熱性樹脂組成物					
成分(A) (*1)		PI-1	PI-2	PI-1	PI-1
配合量 g		100	100	100	100
成分(B) (*2)		—	—	—	エピコート828
配合量 g		—	—	—	20
成分(C) (*3)		—	—	PR-50781	—
配合量 g		—	—	20	—
42アロイとの 接着強度 kgf/cm	常温	2.71	2.43	1.88	2.25
	PC処理後 0RT	2.10	1.98	1.76	1.78
	PC処理後 0240℃	0.36	0.20	0.18	0.23

(*1) 成分(A) : ポリイミド樹脂

(*2) 成分(B) : エポキシ化合物

(*3) 成分(C) : エポキシ化合物と反応可能な活性水素基を有する化合物

【0046】（比較例3）ポリイミド樹脂PI-1、100gとPR-50781、20gのみで調製した樹脂から得た接着テープの接着強度を実施例と同様に測定しその結果を表3に示した。

【0047】（比較例4）ポリイミド樹脂PI-1、100gとエピコート828、20gのみで調製した樹脂から得た接着テープの接着強度を実施例と同様に測定しその結果を表3に示した。

【0048】表2、3の結果から、比較例の接着テープの、プレッシャークッカーで処理した後の熱時強度は、実施例の樹脂組成物から得たテープのそれに比べて著しく低下している。

【0049】以上の実施例から本発明により、吸湿熱時の接着強度が大きく低下することを防ぐことができ耐熱性と成形加工性に優れたフィルム接着剤を得られることが示される。

【0050】

【発明の効果】本発明によれば、耐熱性と成形加工性を両立させた信頼性の高いフィルム接着剤を提供することが可能である。低沸点溶媒に可溶であるため残留溶媒をほぼ完璧になくすることが可能で、また既にイミド化されているため、加工時にイミド化のための高温過程が不要で水分の発生も無い。またタックのないフィルムとして使用することができるので連続作業性やクリーンな環境を必要とする場合に非常に有効である。このため高信頼性と耐熱性を要求するエレクトロニクス用材料として工業的に極めて利用価値が高い。

【0051】本発明の樹脂組成物の使用方法は特に限定されるものではないが、樹脂構成成分の全てが有機溶剤に均一に溶解されている樹脂ワニスとして、コーティングやディッピングに、流延成形によってフィルムに、耐熱性と加工性の両立した絶縁材料、接着フィルム等として使用することができる。

THIS PAGE BLANK (USPTO)